



Europäisches  
Patentamt

European  
Patent Office

Office européen  
des brevets

30879 U.S. PTO  
10/054194  
11/13/01

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterla-  
gen stimmen mit der  
ursprünglich eingereichten  
Fassung der auf dem näch-  
sten Blatt bezeichneten  
europäischen Patentanmel-  
dung überein.

The attached documents  
are exact copies of the  
European patent application  
described on the following  
page, as originally filed.

Les documents fixés à  
cette attestation sont  
conformes à la version  
initialement déposée de  
la demande de brevet  
européen spécifiée à la  
page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

00811120.5

Der Präsident des Europäischen Patentamts;  
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets  
p.o.

I.L.C. HATTEN-HECKMAN

DEN HAAG, DEN  
THE HAGUE, 16/10/01  
LA HAYE, LE





Europäisches  
Patentamt

European  
Patent Office

Office européen  
des brevets

JC879 U.S. PTO  
10/054194



**Blatt 2 der Beschreibung  
Sheet 2 of the certificate  
Page 2 de l'attestation**

Anmeldung Nr.:  
Application no.: 00811120.5  
Demande n°:

Anmeldetag:  
Date of filing: 24/11/00  
Date de dépôt:

Anmelder:  
Applicant(s):  
Demandeur(s):  
Sulzer Chemtech AG  
8404 Winterthur  
SWITZERLAND

Bezeichnung der Erfindung:  
Title of the invention:  
Titre de l'invention:

Kolonne zum Durchführen eines Isotopenaustausches zwischen einem flüssigen und einem gasförmigen Stoff

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed / Priorité(s) revendiquée(s)

Staat:  
State:  
Pays:

Tag:  
Date:  
Date:

Aktenzeichen:  
File no.  
Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation:  
International Patent classification:  
Classification internationale des brevets:

B01D59/32, C01B5/02, B01D3/20

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten:  
Contracting states designated at date of filing: AT/BE/CH/CY/DE/DK/ES/FI/FR/GB/GR/IE/IT/LI/LU/MC/NL/PT/SE/TR  
Etats contractants désignés lors du dépôt:

Bemerkungen:  
Remarks:  
Remarques:



P.7067 Eh/ph

**Sulzer Chemtech AG, CH-8404 Winterthur, Schweiz**

5

Kolonne zum Durchführen eines Isotopenaustausches zwischen einem flüssigen und einem gasförmigen Stoff

Die Erfindung betrifft eine Kolonne zum Durchführen eines Isotopenaustausches zwischen einem flüssigen und einem gasförmigen Stoff unter Anwendung einer katalytischen Reaktion. Sie bezieht sich auch auf Verwendungen der Kolonne.

Aus der US-A- 4 143 123 ist ein Verfahren bekannt, mit dem ein Austausch von Wasserstoff-Isotopen durchführbar ist, nämlich zwischen flüssigem Wasser  $H_2O$  und Wasserstoffgas  $H_2$ , in dem der Wasserstoff H ("Protium") teilweise durch Deuterium D oder Tritium T substituiert ist. Bei diesem Verfahren spielt eine reversible Reaktion eine zentrale Rolle, bei der katalytisch ein Isotop, das in einem Wasserstoffmolekül gebunden ist, mit einem Wasserstoff-Isotop eines Wassermoleküls ausgetauscht wird. Diese Reaktion ist nur dann ausreichend effizient, wenn das katalytisch wirksame Material trocken ist, d.h. von flüssigem Wasser unbenetzt bleibt. Es ist daher ein katalytisch wirksames Material entwickelt worden, das mit einem semipermeablen Film beschichtet ist, der einerseits hydrophob und damit wasserabstossend ist, der aber andererseits für freie Wassermoleküle aus einer Umgebung, die durch Wasserdampf oder ein feuchtes Gas gebildet wird, durchlässig ist.

- 23.11.00 -

Aufgabe der Erfindung ist es, eine Kolonne zu schaffen, in der sich beispielsweise ein Austausch von Wasserstoff-Isotopen zwischen flüssigem Wasser und Wasserstoffgas durchführen lässt und in der Massnahmen realisiert sind, aufgrund derer eine Kontamination oder Benetzung des

5    Katalysators durch die Flüssigkeit ausbleibt. Ausserdem soll die Kolonne frei von Toträumen sein. Diese Aufgabe wird durch die im Anspruch 1 definierte Kolonne gelöst.

Die Kolonne ist zum Durchführen eines Isotopenaustausches zwischen einem flüssigen Stoff und einem gasförmigen Stoff unter Anwendung einer

10    katalytischen Reaktion vorgesehen. Bei dieser Reaktion findet durch eine heterogene Katalyse der Isotopenaustausch zwischen Molekülen des verdampften flüssigen Stoffs und Molekülen des gasförmigen Stoffs statt. Die Kolonne umfasst eine Mehrzahl von vertikal übereinander angeordneten Modulen, die jeweils in zwei, durch einen Verbindungsbereich seriell

15    verbundene Bereiche K und A unterteilt sind. Im Bereich K ist die katalytische Reaktion auf einer ersten Packung durchführbar. Im Bereich A ist mittels einer zweiten Packung ein Stoffaustausch zwischen einer flüssigen und einer gasförmigen, Dampf enthaltenden Phase zum Ausgleich von

20    Stoffkonzentrationen durchführbar. Beim Betrieb der Kolonne wird ein Transport des gasförmigen, Dampf enthaltenden Stoffs durch die Module aufgrund von Druckgradienten angetrieben. Im Verbindungsbereich wird dabei mindestens einmal die Transportrichtung geändert und zwar aus einer Richtung von oben nach unten in eine Richtung von unten nach oben, während der flüssige Stoff durch die Module von oben nach unten allein

25    aufgrund der Schwerkraft gefördert wird.

Die abhängigen Ansprüche 2 bis 8 betreffen vorteilhafte Ausführungsformen der erfindungsgemässen Kolonne. Zwei Verwendungsmöglichkeiten der erfindungsgemässen Kolonne sind jeweils Gegenstand der Ansprüche 9 und 10.

30    Nachfolgend wird die Erfindung anhand der Zeichnungen erläutert. Es zeigen:

- Fig. 1 eine tabellarische Zusammenstellung von abkürzenden Bezeichnungen und ausserdem Beziehungen, die den Isotopenaustausch betreffen,
- 5 Fig. 2 ausschnittsweise einen Längsschnitt durch eine erfindungsgemässe Kolonne,
- Fig. 3 ein Diagramm, in dem Änderungen von Stoffkonzentrationen für einen Modul der Kolonne qualitativ dargestellt sind,
- 10 Fig. 4 eine schematische Darstellung einer Anlage mit einem Kernreaktor und einer Einrichtung zum Abreichern von Tritium aus schwerem Wasser,
- Fig. 5 Beziehungen zu einem weiteren Beispiel für einen Isotopen-Austausch,
- Fig. 6 einen Modul zu einer erfindungsgemässen Kolonne, der einen zentralsymmetrischen Aufbau hat und
- 15 Fig. 7, 8 zwei weitere Varianten zu dem Modul.

Der Isotopenaustausch, für dessen Durchführung die erfindungsgemässe Kolonne vorgesehen ist, erfolgt zwischen einer Flüssigkeit L und einem Gas G, wobei die Flüssigkeit L für einen katalytischen Teilschritt des Isotopenaustausches als Dampf V vorliegen muss. Die Flüssigkeit L ist

20 beispielsweise schweres Wasser  $D_2O$ , in dem ein gewisser Anteil seiner molekularen Komponenten hinsichtlich der Isotopen eine andere Zusammensetzung aufweist: in  $D_2O$  (=  $L_{22}$  gemäss den in Fig. 1, Spalten 1 und 1a tabellarisch zusammengestellten Bezeichnungen) ist ein Deuterium D durch Tritium T ersetzt, so dass  $DTO$  (=  $L_{23}$ ) eine zweite Komponente bildet.

25 Es sind auch andere Beispiele möglich, bei denen L aus einem anderen Gemisch von zwei oder mehr der Komponenten  $L_{ij}$  (mit den Indizes  $i, j = 1, 2$  oder 3) besteht, die in der Fig. 1 tabellarisch zusammengestellt sind. Der Dampf D der Flüssigkeit L hat eine entsprechende Zusammensetzung aus Komponenten  $D_{ij}$  ( $i, j = 1, 2, 3$ ), deren Bedeutung aus den Spalten 1 und 1b in

Fig. 1 entnommen werden kann. Das Gas G besteht in analoger Weise aus Komponenten  $G_{ij}$  ( $i, j = 1, 2, 3$ ), deren Bedeutung in den Spalten 2 und 2b aufgeführt ist. Man beachte, dass anhand der Indizes  $i$  und  $j$  die Zusammensetzung der drei Isotopen H, D und T abgelesen werden kann: es entspricht der Index 1 einem H, der Index 2 einem D und der Index 3 einem T.

In Fig. 1 sind zusätzlich für ein Beispiel Beziehungen angegeben, mit denen der Isotopenaustausch symbolisch dargestellt ist. Die Beziehung EM betrifft den reversiblen Isotopenaustausch zwischen  $L_{23}$  und  $G_{22}$  in der einen Reaktionsrichtung bzw.  $L_{22}$  und  $G_{23}$  in der umgekehrten Reaktionsrichtung; die Beziehung EM beschreibt also den Austausch von T und D zwischen schwerem Wasser und schwerem Wasserstoff. Dieser Austausch EM, der sich auf einen Modul M einer erfindungsgemässen Kolonne 1 bezieht (vgl. Fig. 2), erfolgt über physikochemische Teilschritte, nämlich Austauschprozesse, die in zwei separaten Bereichen A und K des Moduls M stattfinden und die durch die Beziehungen E1, EK und E2 darstellbar sind. E1 und E2 sind reversible Aggregatzustandsänderungen von Wassermolekülen, nämlich die Verdampfung der Komponente  $L_{23}$  bzw.  $L_{22}$  und die Kondensation der Komponente  $V_{22}$  bzw.  $V_{23}$ . Bei diesen Austauschprozessen ergibt sich ein Stoffaustausch zwischen einer flüssigen und einer gasförmigen, Dampf enthaltenden Phase, der zu einem Ausgleich von Stoffkonzentrationen führt. Die Beziehung EK stellt die katalytische Reaktion dar, die im Bereich K des Moduls M stattfindet: Moleküle des Gases G und des Dampfes V werden auf einem katalytisch wirksamen Material adsorbiert und von diesem wieder desorbiert, wobei im adsorbierten Zustand der Isotopenaustausch mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit erfolgt.

Die in Fig. 2 ausschnittsweise dargestellte Kolonne 1 umfasst eine Mehrzahl von vertikal übereinander angeordneten Modulen M. Diese sind jeweils in zwei, durch einen Kanal 4 oder Verbindungsbereich C seriell verbundenen Bereiche K und A unterteilt. Im Bereich K findet auf einer Packung 2, die von dem Dampf V enthaltenden Gas G durchströmt wird, die katalytische Reaktion EK statt. Im Bereich A wird mittels einer Packung 3 ein auf den Zustandsänderungen E1 und E2 beruhender Stoffaustausch zwischen der Flüssigkeit L und dem aus G und V bestehenden Gasstrom herbeigeführt. Nach Durchtritt durch die Packung 3 wird die Flüssigkeit L über einen

Sammler 5 zu einem Verteiler 51 des benachbarten Moduls weitergeleitet. Der Flüssigkeitssammler 5 enthält einen syphonartigen Ablauf 50, mit dem ein Durchtritt von Gas von unten nach oben unterbunden wird.

- 5 Der Transport des aus G und V bestehenden Gasstroms wird durch Druckgradienten angetrieben. Der Gasstrom führt im Bereich K von unten nach oben, im Verbindungsbereich C von oben nach unten und im Bereich A wieder von unten nach oben. Die Flüssigkeit L wird durch die Module M der Kolonne 1 von oben nach unten allein aufgrund der Schwerkraft gefördert.

- 10 Als Packung 2 kann eine Schüttung von porösen Körperchen verwendet werden, auf deren Oberflächen ein katalytisch wirksames Material aufgebracht ist. Beispiele für Katalysatoren sind in der bereits genannten US-A- 4 143 123 angegeben. Für den Stoffaustausch im Bereich A kann eine geordnete Packung 3 verwendet werden. Diese ist insbesondere aus vertikalen Lagen aufgebaut, die geneigte, aus gewellten Materialflächen
- 15 hergestellte Kanäle enthalten und die dabei eine Kreuzkanalstruktur mit sich offen kreuzenden Kanälen bilden. Auch die Packung 2 kann als eine geordnete Packung mit Kreuzkanalstruktur ausgebildet sein, bei der ein Washcoat als Träger des katalytischen Materials verwendet wird. Entsprechend kann die Packung 3 aus einer Schüttung von Füllkörpern
- 20 ausgebildet sein. Die Packung 3 wird mit Vorteil aus Kupfer hergestellt; denn auf Kupfer lässt sich ein Kupferoxidfilm erzeugen, der gut benetzbar ist.

- Die in Fig. 2 schematisch dargestellte Architektur der Kolonne 1 weist folgende Vorteile auf: Es gibt keine schädlichen Toträume; denn alle Raumbereiche werden durchströmt. Die beiden Bereiche A und K sind so
- 25 gegeneinander abgeschirmt, dass keine Flüssigkeitströpfchen von A auf K übertreten können. Solche Tröpfchen würden einerseits die Effizienz der Katalyse in K beeinträchtigen; andererseits würde mit den Tröpfchen Kupfer transportiert, der den Katalysator kontaminiert und so dessen Reaktivität reduziert.

- 30 Fig. 3 zeigt anhand eines Diagramms, wie die Konzentrationen der Komponenten  $G_{ij}$ ,  $V_{ij}$  und  $L_{ij}$  aufgrund der Austauschprozesse E1, EK und E2 (siehe Fig. 1) in einem Modul M der Kolonne 1 sich ändern. Die Änderungen

sind nur qualitativ dargestellt. Mit gestrichelten Verbindungslinien sind die Koppelungen der Konzentrationen aufgrund der Austauschprozesse E1, EK und E2 kenntlich gemacht. Die Kurvenstücke sind als Pfeile dargestellt, um die Bewegungsrichtungen der Komponenten  $G_{ij}$ ,  $V_{ij}$  und  $L_{ij}$  durch die Bereiche A, C und K ersichtlich zu machen.

Fig. 4 zeigt eine schematische Darstellung einer Anlage 7 mit einem Kernreaktor R, in dem schweres Wasser (= L mit der Komponente  $L_{22}$ ) als Moderator und Kühlwasser verwendet wird. Durch Neutroneneinfang wird im schweren Wasser D in T umgewandelt. In der erfindungsgemässen Kolonne 1 wird mittels eines aus  $D_2$  bestehenden Gasstroms (= G mit der Komponente  $G_{22}$ ) das Tritium aus dem schweren Wasser (= L mit den Komponenten  $L_{22}$  und  $L_{23}$ ) abgereichert. Der mit Tritium befrachtete Gasstrom (= G mit den Komponenten  $G_{22}$ ,  $G_{23}$  und  $G_{33}$ ) wird in einer Tieftemperaturkolonne 6 unter Abtrennung des Tritiums (in Form von  $G_{23}$  und  $G_{33}$ ) regeneriert.

Die erfindungsgemässe Kolonne kann auch zur Gewinnung von schwerem Wasser verwendet werden. Die Austauschprozesse E1', EK' und E2' sind in Fig. 5 zusammengestellt. Bei diesem Verfahren bildet ein Wasserstoffgas, das D enthält, den gasförmigen Stoff G und ein Gemisch von leichtem und schwerem Wasser den flüssigen Stoff L. Aus G wird Deuterium an L abgegeben; gleichzeitig wird durch G Wasserstoff (d.h. Protium) aus L aufgenommen.

Fig. 6 zeigt einen Modul M zu einer erfindungsgemässen Kolonne, der als ein Schuss 10 ausgebildet ist und der zentralsymmetrisch ausgebildet ist. Die Packung 3 für den Stoffaustausch E1 und E2 befindet sich in einem zylindrischen, den Bereich A bildenden Raum 3'. Der Verbindungsbereich C umfasst einen ersten, konzentrisch zum Bereich A angeordneten Ringraum 4. Der Bereich K mit der Packung 2 ist durch einen zweiten konzentrischen Ringraum 2' gebildet. Die Flüssigkeit L wird durch einen zylindrischen Verteiler 51 auf die Packung 3 verteilt.

Fig. 7 zeigt einen weiteren zentralsymmetrischen Modul, bei dem der Bereich K sich in einem Ringraum 2'' befindet, der unmittelbar um den zentralen Bereich A angeordnet ist. Ein äusserer Ringraum 4' bildet einen

- Verbindungsbereich zwischen benachbarten Modulen M. Im Verbindungsbereich C zwischen den Bereichen A und K, der in diesem Beispiel nicht mehr als ein separater Teilraum ausgebildet ist, wird die Transportrichtung des aus G und V bestehenden Gasstroms nur einmal
- 5 geändert: Nach einer Strömung durch den Bereich K - von oben nach unten - wechselt die Strömung beim Durchtritt durch den Verbindungsbereich C in die umgekehrte Richtung, die von unten nach oben orientiert ist. Dank dieses Richtungswechsels besteht keine Gefahr, dass Tröpfchen aus dem Bereich A in den Bereich K übertreten.
- 10 Die weitere Ausführungsform in Fig. 8 - als Längs- und Querschnitt dargestellt - weist einen Bereich K auf, der durch eine Mehrzahl von parallel angeordneten Teilbereichen K1, K2, K3 und K4 zusammengesetzt ist. Der Raum zwischen diesen Teilbereichen bildet einen Teil des Verbindungsbereichs C. Die Packung 3 des Bereichs A ist in einem
- 15 quaderförmigen Raum angeordnet.



Patentansprüche

- 5 1. Kolonne zum Durchführen eines Isotopenaustausches (EM) zwischen einem flüssigen Stoff (L) und einem gasförmigen Stoff (G) unter Anwendung einer katalytischen Reaktion (EK), bei der durch eine heterogene Katalyse der Isotopenaustausch zwischen Molekülen des verdampften flüssigen Stoffs (V) und Molekülen des gasförmigen Stoffs (G) stattfindet, welche Kolonne eine Mehrzahl von vertikal  
10 übereinander angeordneten Modulen (M) umfasst, die jeweils in zwei, durch einen Verbindungsbereich (C) seriell verbundene Bereiche K und A unterteilt sind, wobei im Bereich K die katalytische Reaktion auf einer ersten Packung (2) durchführbar ist, im Bereich A mittels einer zweiten  
15 Packung (3) ein Stoffaustausch (E1, E2) zwischen einer flüssigen und einer gasförmigen, Dampf enthaltenden Phase zum Ausgleich von Stoffkonzentrationen durchführbar ist, beim Betrieb der Kolonne ein Transport des gasförmigen, Dampf enthaltenden Stoffs (G, V) durch die Module aufgrund von Druckgradienten angetrieben wird, wobei im  
20 Verbindungsbereich mindestens einmal die Transportrichtung geändert wird und zwar aus einer Richtung von oben nach unten in eine Richtung von unten nach oben, während der flüssige Stoff (L) durch die Module von oben nach unten allein aufgrund der Schwerkraft gefördert wird.
- 25 2. Kolonne nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Transport des gasförmigen, Dampf enthaltenden Stoffs (G, V) durch die Module (M) jeweils von unten nach oben durch den Bereich K, von oben nach unten durch den Verbindungsbereich (C) und von unten nach oben durch den Bereich A geführt wird.

3. Kolonne nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass für die erste Packung (2) eine Schüttung von porösen Körperchen verwendet wird, auf deren Oberflächen ein katalytisch wirksames Material aufgebracht ist.
- 5 4. Kolonne nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass für den Stoffaustausch in den Bereichen A jeweils eine geordnete Packung (3) verwendet wird, die insbesondere aus vertikalen Lagen aufgebaut ist, wobei die Lagen geneigte, aus gewellten Materialflächen hergestellte Kanäle enthalten und dabei eine Kreuzkanalstruktur mit sich offen kreuzenden Kanälen bilden.
- 10 5. Kolonne nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass unter den Bereichen A jeweils ein Flüssigkeitssammler (5) angeordnet ist, der einen syphonartigen Ablauf (50) enthält, mit dem ein Durchtritt von Gas (G, V) von unten nach oben unterbindbar ist.
- 15 6. Kolonne nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Packung (3) sich in einem zylindrischen, den Bereich A bildenden Raum (3') befindet, dass der Verbindungsbereich (C) einen ersten, konzentrisch zum Bereich A angeordneten Ringraum (4) umfasst und dass der Bereich K durch einen zweiten konzentrischen Ringraum (2') gebildet ist.
- 20 7. Kolonne nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Bereich K durch eine Mehrzahl von parallel angeordneten Teilbereichen (K1, K2, K3, K4) zusammengesetzt ist und dass der Raum zwischen diesen Teilbereichen einen Teil des Verbindungsbereichs (C) bildet.
- 25 8. Kolonne nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Packung (3), die Packung des Bereichs A, aus Kupfer hergestellt ist und dass die Oberfläche des Kupfers aufgrund eines Kupferoxidfilms gut benetzbar ist.

- 5 9. Verwendung einer Kolonne (1) gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Abreicherung von Tritium aus schwerem Wasser, wobei Deuterium als gasförmiger Stoff (G) zum Einsatz kommt und das schwere Wasser den flüssigen Stoff (L) bildet, wobei aus diesem Stoff Tritium durch das Deuterium aufgenommen wird und das mit Tritium befrachtete Deuterium in einer Tieftemperaturkolonne (6) unter Abtrennung des Tritiums regeneriert wird.
- 10 10. Verwendung einer Kolonne gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Gewinnung von schwerem Wasser, wobei Deuterium enthaltender Wasserstoff den gasförmigen Stoff (G) bildet und aus diesem Stoff Deuterium an schweres Wasser, das den flüssigen Stoff (L) bildet, bei gleichzeitiger Aufnahme von leichtem Wasserstoff (Protium) abgegeben wird.



P.7067 Eh/ph

Zusammenfassung

- 5 Die Kolonne ist zum Durchführen eines Isotopenaustausches (EM) zwischen einem flüssigen Stoff (L) und einem gasförmigen Stoff (G) unter Anwendung einer katalytischen Reaktion (EK) vorgesehen. Bei dieser Reaktion findet durch eine heterogene Katalyse der Isotopenaustausch zwischen Molekülen des verdampften flüssigen Stoffs (V) und Molekülen des gasförmigen Stoffs
- 10 (G) statt. Die Kolonne umfasst eine Mehrzahl von vertikal übereinander angeordneten Modulen (M), die jeweils in zwei, durch einen Verbindungsbereich (C) seriell verbundene Bereiche K und A unterteilt sind. Im Bereich K ist die katalytische Reaktion auf einer ersten Packung (2) durchführbar. Im Bereich A ist mittels einer zweiten Packung (3) ein
- 15 Stoffaustausch (E1, E2) zwischen einer flüssigen und einer gasförmigen, Dampf enthaltenden Phase zum Ausgleich von Stoffkonzentrationen durchführbar. Beim Betrieb der Kolonne wird ein Transport des gasförmigen, Dampf enthaltenden Stoffs (G, V) durch die Module aufgrund von Druckgradienten angetrieben. Im Verbindungsbereich wird dabei mindestens
- 20 einmal die Transportrichtung geändert und zwar aus einer Richtung von oben nach unten in eine Richtung von unten nach oben, während der flüssige Stoff (L) durch die Module von oben nach unten allein aufgrund der Schwerkraft gefördert wird.

(Fig. 2)



1	1a	1b
	L	V
H <sub>2</sub> O	L <sub>11</sub>	V <sub>11</sub>
HDO	L <sub>12</sub>	V <sub>12</sub>
HTO	L <sub>13</sub>	V <sub>13</sub>
D <sub>2</sub> O	L <sub>22</sub>	V <sub>22</sub>
DTO	L <sub>23</sub>	V <sub>23</sub>
T <sub>2</sub> O	L <sub>33</sub>	V <sub>33</sub>

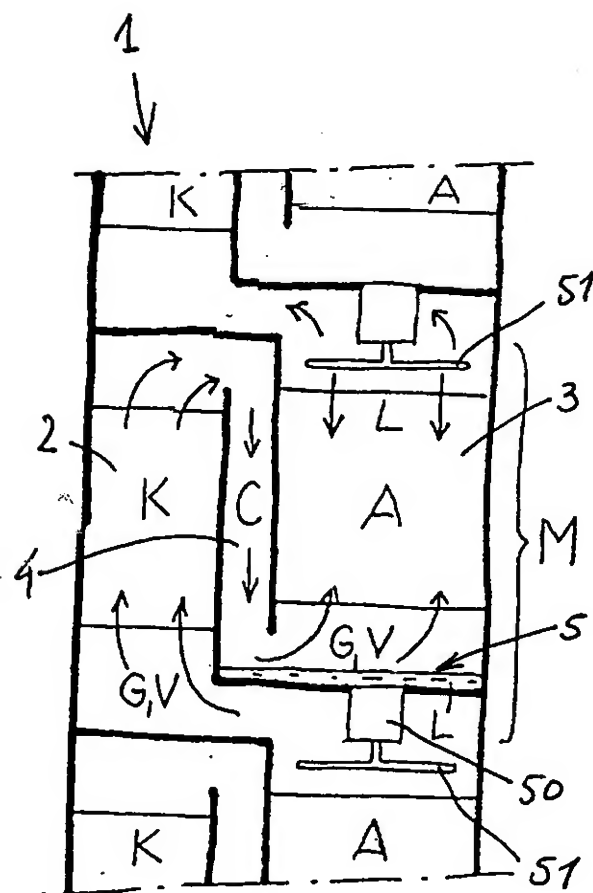
2	2a
	G
H <sub>2</sub>	G <sub>11</sub>
HD	G <sub>12</sub>
HT	G <sub>13</sub>
D <sub>2</sub>	G <sub>22</sub>
DT	G <sub>23</sub>
T <sub>2</sub>	G <sub>33</sub>

*Fig. 1*  $L_{23} + G_{22} \rightleftharpoons G_{23} + L_{22}$  (EM)

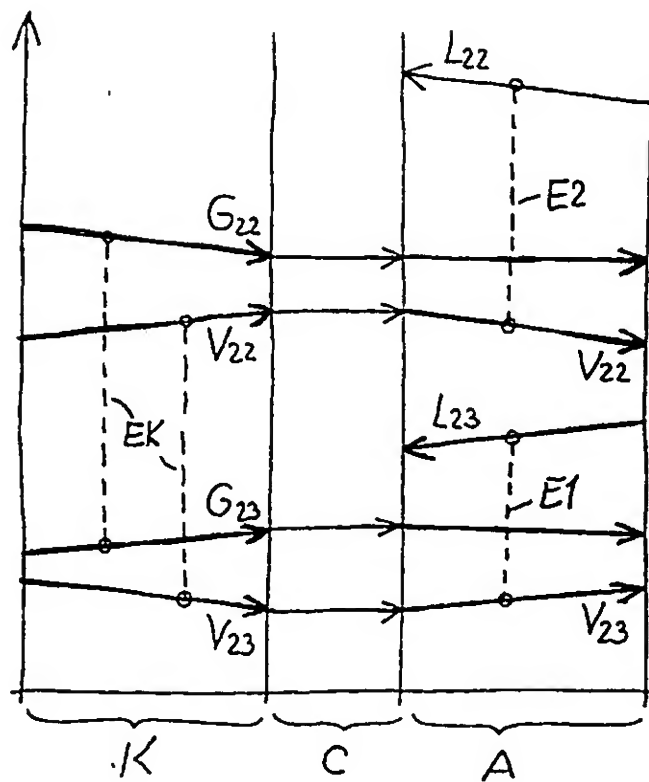
$L_{23} \rightleftharpoons V_{23}$  (E1)

$V_{23} + G_{22} \rightleftharpoons G_{23} + V_{22}$  (EK)

$V_{22} \rightleftharpoons L_{22}$  (E2)

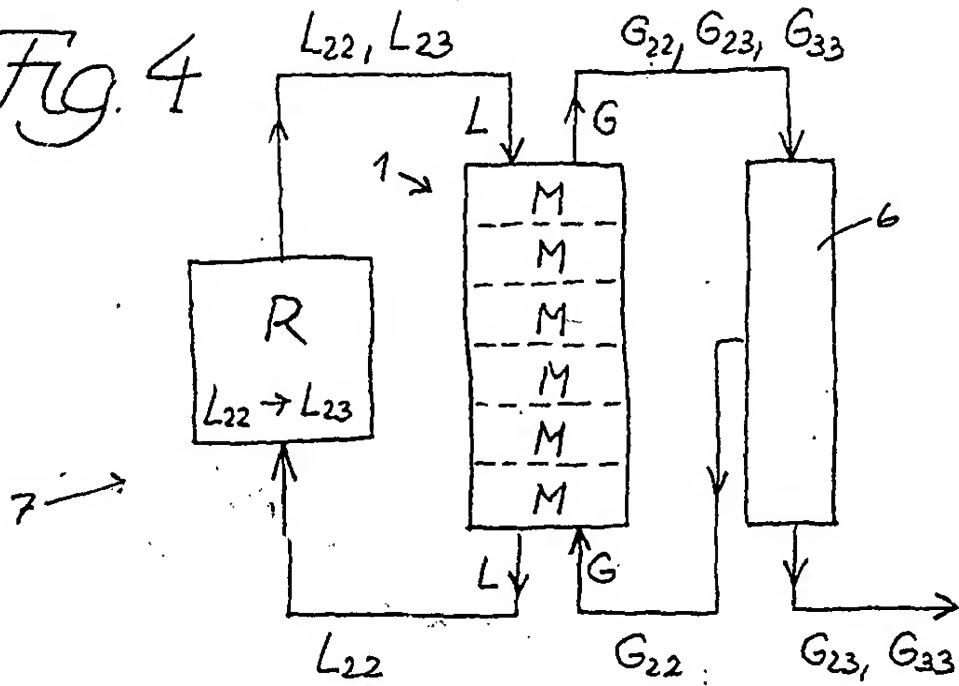


*Fig. 2*



*Fig. 3*

Fig. 4



$$L_{11} \Leftrightarrow V_{11}$$

(E1')

$$V_{11} + G_{12} \Leftrightarrow G_{11} + V_{12}$$

(EK')

$$V_{12} \Leftrightarrow L_{12} \text{ (E2')}$$

Fig. 5

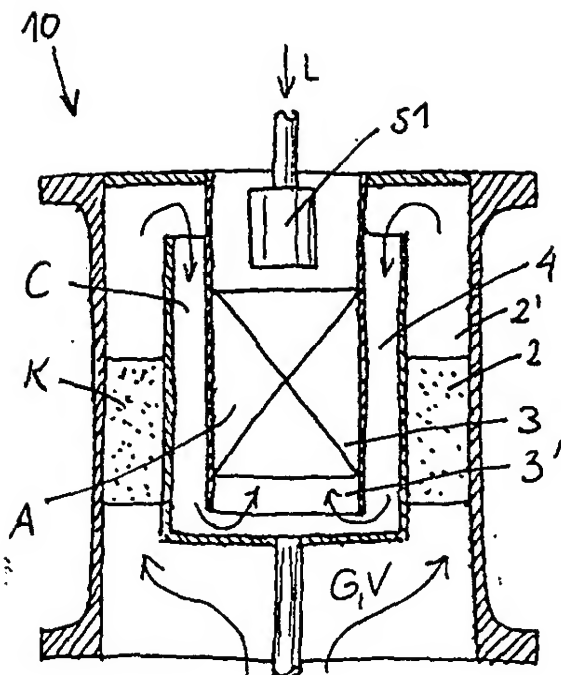


Fig. 6

